

PCT/JP2004/010238

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17. 9. 2004

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-208657
[ST. 10/C]: [JP2003-208657]

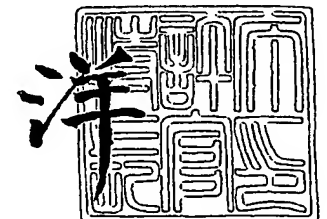
出 願 人
Applicant(s): 東ソー株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3097302

【書類名】 特許願
【整理番号】 PA211-1146
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01D 15/00
C01G 53/00
C01G 45/00
H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 山口県山口市小鯖 8 8 7 - 3 7

【氏名】 国吉 実

【発明者】

【住所又は居所】 山口県周南市土井二丁目 1 5 番 4 - 2 0 5 号

【氏名】 岩田 英一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県周南市土井二丁目 1 5 番 4 - 1 0 2 号

【氏名】 庄司 孝之

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 土屋 隆

【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】新規なりチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ で表される時、 x が $1 + 1/9 \pm (1 + 1/9)/10$ 、 y が $4/9 \pm (4/9)/10$ 、 z が $4/9 \pm (4/9)/10$ であり、かつ結晶構造が単斜晶系に属し、空間群が $C12/m1$ (No. 12) であるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物。

【請求項2】 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ で表される時、 x が $1 + 1/9 \pm (1 + 1/9)/20$ 、 y が $4/9 \pm (4/9)/20$ 、 z が $4/9 \pm (4/9)/20$ である請求項1記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物。

【請求項3】 格子定数が $a = 15.00 \pm 1.5$ オングストローム、 $b = 8.67 \pm 0.87$ オングストローム、 $c = 5.05 \pm 0.51$ オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 109.41 \pm 10.94^\circ$ である請求項1及び請求項2記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物。

【請求項4】 格子定数が $a = 15.00 \pm 0.45$ オングストローム、 $b = 8.67 \pm 0.26$ オングストローム、 $c = 5.05 \pm 0.15$ オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 109.41 \pm 3.28^\circ$ である請求項3記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物。

【請求項5】 結晶単位格子中の原子分率座標が表1及び/又は表2で示された値であり、その変動範囲が該座標値の $\pm 10\%$ 以内である請求項1乃至請求項4記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物。

【表 1】

表 1. 原子分率座標

原子	wyck	x	y	z
O	4i	0.260	0.000	0.773
O	4i	0.594	0.000	0.773
O	4i	0.927	0.000	0.773
O	8i	0.085	0.321	0.223
O	8i	0.418	0.321	0.223
O	8i	0.751	0.321	0.223
Li	2b	0.000	0.500	0.000
Li	2c	0.000	0.000	0.500
Li	4i	0.333	0.000	0.500
Li	4h	0.000	0.338	0.500
Li	8i	0.333	0.338	0.500
Mn	4i	0.167	0.000	1.000
Mn	4g	0.000	0.833	0.000
Ni	8i	0.333	0.833	0.000

【表 2】

表 2. 原子分率座標

原子	wyck	x	y	z
O	4i	0.740	0.000	0.227
O	4i	0.406	0.000	0.227
O	4i	0.073	0.000	0.227
O	8i	0.085	0.321	0.223
O	8i	0.418	0.321	0.223
O	8i	0.751	0.321	0.223
Li	2b	0.000	0.500	0.000
Li	2c	0.000	0.000	0.500
Li	4i	0.667	0.000	0.500
Li	4h	0.000	0.662	0.500
Li	8i	0.333	0.338	0.500
Ni	4i	0.833	0.000	1.000
Ni	4g	0.000	0.167	0.000
Mn	8i	0.333	0.833	0.000

【請求項 6】結晶単位格子中の原子分率座標の変動幅が表 1 及び／又は表 2 の座標値の±5%以内である請求項 5 記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物。

【請求項 7】ニッケル塩とマンガン塩を含んだ水溶液に炭酸塩を加えニッケルとマンガンの炭酸塩を沈殿させる第一工程、前記ニッケルとマンガンの炭酸塩にリチウム化合物を加え混合する第二工程、該混合物を噴霧乾燥し顆粒化する第三工程、及び、該顆粒化物を酸素雰囲気下で 700℃以上の温度で焼成する第四工程から成ることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 記載のリチウム・ニッケル・

マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 8】 ニッケル塩及びマンガン塩が硫酸塩、塩酸塩及び硝酸塩のいずれか又はこれらの混合物であり、リチウム化合物が炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムのいずれか又はおよびこれらの混合物である請求項 7 記載のリチウム・ニッケル・マンガン系酸化物の製造方法。

【請求項 9】 第一工程に使用する炭酸塩が炭酸水素ナトリウム及び／又は炭酸ナトリウムであり、かつその使用量がニッケルとマンガンの全量に対して 1.0 ～ 1.5 倍当量である請求項 7 及至請求項 8 記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 10】 第一工程の操作 pH 範囲が 7 ～ 10 であり、操作温度範囲が 20 ～ 100℃である請求項 7 及至請求項 9 記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 11】 第二工程において、混合と同時に粉碎を行い、固形分の平均粒子径を 1 μ m 以下にする請求項 7 及至請求項 10 記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 12】 顆粒化物の平均径が 5 ～ 30 μ m である請求項 7 及至請求項 11 記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 13】 第四工程後に水洗し不純物を除去する請求項 7 及至請求項 13 記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 14】 第一工程後にニッケルとマンガンの炭酸塩をろ過・洗浄した後、再度水中に分散する請求項 7 及至請求項 13 記載のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 15】 正極活物質として、請求項 1 乃至請求項 6 に記載のリチウムマンガン複合酸化物粉末を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池正極材等を使用されるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物とその製造方法およびそれを用いるリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

マンガン酸化物は、電池活物質として、古くから使用されている材料であり、マンガンとニッケルおよびリチウムの複合物質であるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は、リチウム二次電池の正極活物質として、近年注目されている材料である。

【0003】

【従来の技術】

リチウム二次電池は、高エネルギー密度、高出力であることより、近年の電子機器の小型・軽量化に伴う新しい高性能電池として注目を浴びている。

【0004】

リチウム二次電池用の正極材料として、 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 が検討されてきた。しかし、いずれも容量、安全性、出力特性、コストを満足するものではなく、近年 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ のような結晶として六方晶系 $R-3m$ に属する層状構造の $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$ 複合酸化物が高エネルギー密度、安全性、コストを満足する材料として期待されていることが開示されている（例えば特許文献1）。この化合物では、遷移金属層すなわち $3a$ サイトでニッケルとマンガンが $1:1$ で均一分散して固溶していることが記載されている。又、別に、WOOD 表記の $\sqrt{3} \times \sqrt{3} [R30]$ の超格子構造を形成していることが開示されている（例えば、特許文献2 及び非特許文献1）。六方晶系の場合、固溶や超格子構造の形成による遷移金属層の歪みが発生しやすく、サイクル維持率や出力特性の再現性がとばしく、工業的な製造が困難であった。又、 Li 層すなわち $3b$ サイトへのニッケルの移動、すなわち $3a-3b$ サイトの Cation mixing が発生しやすく電気化学特性における高負荷条件での出力特性が低下していた。

【0005】

従来、このような $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$ 複合酸化物の合成には NiO , MnO , LiOH などの粉末を混合して得られる乾式混合法が多く用いられてきたことが開示されている（非特許文献2）。

【0006】

しかしながら、Li と Ni および Mn の複合酸化物の場合、組成の局所的なばらつきのため、不純物が発生し、結晶性が低く十分な電気化学特性を得るに至らなかった。

【0007】

一方、共沈法においては構成原子の均一分散性の向上が可能である。共沈物においてはその物性がリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の結晶構造や電池特性に大きく影響する為、共沈物の合成が非常に重要になる。例えばリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を得る方法として、ニッケルマンガン複合水酸化物およびリチウム化合物を用いる方法が開示されている（特許文献3）。しかし、この方法ではマンガン水酸化物が不安定な為に、不純物が発生しやすく、工業的な製造が困難であった。

【0008】

また LiNiO_2 に Mn や Co を固溶した $\text{LiNi}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ や LiCoO_2 に Ni や Mn を固溶した $\text{LiCo}_{1-a-b}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{O}_2$ を得る方法として、遷移金属複合炭酸塩およびリチウム化合物を用いる方法が開示されている（特許文献4 及び特許文献5）。

【0009】

しかし、これらの方法においても、炭酸塩とリチウム化合物との組成の局所的なばらつきのため、不純物が発生しやすく、工業的な製造が困難であった。

【0010】

又、これら共沈法においては、二次粒子の形状制御が困難であり、製品の高い充填密度を得ることが困難であった。

【0011】

【特許文献1】

特開 2002-042813 号公報

【特許文献2】

特開 2003-086183 号公報

【特許文献3】

特開 2002-042813 号公報

【特許文献4】

特開平11-307094号公報

【特許文献5】

特開2002-313338号公報

【非特許文献1】

J. Electrochem. Soc.、Vol. 141、p. 2010
(1994)

【非特許文献2】

E. Rossenら Solid State Ionics 57 (1992) 311-318

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑み、高い放電容量とレート特性およびサイクル特性に優れた、十分な結晶性を有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質、その製造方法及びその正極活物質を使用したリチウム二次電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、Li、NiおよびMnからなる複合酸化物で、その組成が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ で表される時、 x が $1+1/9 \pm (1+1/9)/10$ 、 y が $4/9 \pm (4/9)/10$ 、 z が $4/9 \pm (4/9)/10$ であり、かつ結晶構造が単斜晶系に属し、空間群が $\text{C}12/m1$ (No. 12) であるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物が高い放電容量とレート特性およびサイクル特性に優れた、十分な結晶性を有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0014】

またその製造方法は、ニッケル塩とマンガン塩を含んだ水溶液に炭酸塩を加えニッケルとマンガンの炭酸塩を沈殿させる第一工程、前記ニッケルとマンガンの炭酸塩にリチウム化合物を加え混合する第二工程、該混合物を酸素雰囲気下で7

00℃以上の温度で焼成する第三工程から成ることを特徴とするものである。

【0015】

【作用】

以下、本発明を具体的に説明する。

【0016】

通常のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は六方晶系の $R-3/m$ であり、遷移金属層でのニッケルマンガンの固溶や超格子構造の形成による遷移金属層の歪みが発生しやすい。組成および製造法を特定することによって、結晶中の層構造が単斜晶系の $C12/m1$ となり、理想的に層状構造が発達する本発明のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を得ることができる。

【0017】

本発明のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は、組成が $Li_xNi_yMn_zO_2$ で表される時、 x が $1+1/9 \pm (1+1/9)/10$ 、 y が $4/9 \pm (4/9)/10$ 、 z が $4/9 \pm (4/9)/10$ であることが必須である。更に好ましくは、 x が $1+1/9 \pm (1+1/9)/20$ 、 y が $4/9 \pm (4/9)/20$ 、 z が $4/9 \pm (4/9)/20$ である。さらに実質的に $Li_{1+1/9}Ni_{4/9}Mn_{4/9}O_2$ の組成であることが最も好ましい。この範囲の時、 $2b$ サイトの Li 、 $4i$ 、 $4g$ サイトの Ni 、 $8i$ サイトの Mn が遷移金属層として規則的に配列し、層構造の発達と結晶性が最大となる。組成範囲が x が $1+1/9 \pm (1+1/9)/10$ 、 y が $4/9 \pm (4/9)/10$ 、 z が $4/9 \pm (4/9)/10$ 以外となると遷移金属層の固溶体化とリチウム層—遷移金属層での $Cation\ mixing$ が発生して、レート特性および、サイクル特性が悪化する。

【0018】

組成は原料の仕込み量によって調整でき、ICP分析方法等の通常の質量分析方法により分析して測定できる。

【0019】

格子定数は $a = 15.00 \pm 1.5$ オングストローム、 $b = 8.67 \pm 0.8$ オングストローム、 $c = 5.05 \pm 0.51$ オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 109.41 \pm 9.4^\circ$ であることが好ましく、更に好ましくは

$a = 15.00 \pm 0.45$ オングストローム, $b = 8.67 \pm 0.26$ オングストローム, $c = 5.05 \pm 0.15$ オングストローム, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 109.41 \pm 3.28^\circ$ である。さらに実質的に $a = 15.00$ オングストローム, $b = 8.67$ オングストローム, $c = 5.05$ オングストローム, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109.41^\circ$ であることが最も好ましい。この範囲外になると、層構造の発達が低下して、容量低下およびサイクル特性の低下に繋がる為、好ましくない。格子定数は、粉末X線回折により測定できる。

【0020】

結晶格子中の原子分率座標は表1及び／又は表2で、それぞれの座標値の範囲が $\pm 10\%$ 以内であることが好ましく、更に好ましい範囲は、それぞれの座標値の $\pm 5\%$ 以内である。リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は表1及び／又は表2の分率座標の単結晶の集合体でもよく、それぞれが複合化した混晶であってもよい。

【0021】

結晶格子中の原子分率座標が上記の範囲内の時、結晶中の層構造が発達し、遷移金属層の固溶体化とリチウム層－遷移金属層でのカチオンミキシング (C a t i o n m i x i n g) が抑制され、レート特性および、サイクル特性が改善される。

【0022】

原子分率座標はリートベルト法またはラベール法により粉末X線回折の測定値を解析して同定する。

【0023】

本発明のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の製造方法は、ニッケル塩とマンガン塩を含んだ水溶液に炭酸塩を加えニッケルとマンガンの炭酸塩を沈殿させる第一工程、前記ニッケルとマンガンの炭酸塩にリチウム化合物を加え混合する第二工程、該混合物を噴霧乾燥し顆粒化する第三工程、及び、該顆粒化物を酸素雰囲気下で 700°C 以上の温度で焼成する第四工程から成ることを特徴とする。

【0024】

第一工程ではニッケル塩、マンガン塩混合水溶液に炭酸塩水溶液を混合してニッケルとマンガンの炭酸塩を製造する。

【0025】

ニッケル塩としては、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩酸ニッケル等を用いることができる。中でも硫酸ニッケルが酸化性、還元性がなく好適に用いることができる。マンガン塩としては、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩酸マンガン等を用いることができる。中でも硫酸マンガンが酸化性、還元性がなく好適に用いることができる。

【0026】

共沈剤としては炭酸塩を用いる。炭酸塩としては炭酸水素ナトリウム又は、炭酸ナトリウムもしくはその混合物が好ましい。

【0027】

共沈剤の使用量は1.00倍当量から1.5倍当量が好ましく、1.05～1.1倍当量が更に好ましい。

【0028】

1.00倍当量以下では、炭酸化反応が完結せず、均一なニッケルとマンガンの炭酸塩が選られない。1.5倍以上では後の洗浄工程での母液中の共沈剤の除去が困難になる。

【0029】

共沈工程の操作法は特に限定されず、回分式、連続式いずれの方法でも良い。好ましい回分式の具体例としては、ニッケル塩、マンガン塩混合水溶液に炭酸塩水溶液を攪拌しながら供給し、供給終了後、攪拌しながらニッケルとマンガンの炭酸塩の熟成操作を行う方法が例示できる。好ましい連続式の具体例としては、ニッケル塩、マンガン塩混合水溶液と炭酸塩水溶液を反応槽に攪拌しながら供給し、かつ生成するニッケルとマンガンの炭酸塩を連続的に抜き出す方法が例示できる。この操作により、構成原子の均一分散性に優れた共沈物が製造できる。

【0030】

共沈工程の操作pH範囲は7～10であることが好ましく、更に好ましくは8～9である。pHが7以下になると炭酸ニッケル、炭酸マンガンが溶解する為好

ましくない。又 pH が 10 以上になると水酸化ニッケル、水酸化マンガンが析出し、析出物が酸化されやすく不安定となる為に好ましくない。操作温度範囲は 20 ~ 100℃ の範囲で保持することが好ましく、さらに好ましくは 40 ~ 60℃ がさらに好ましい。20℃ 以下になると炭酸塩の結晶成長性が悪化し、均一な結晶相のニッケルとマンガンの炭酸塩を得ることが困難になる。100℃ 以上になると水溶液が沸騰し共沈操作が困難になる。

【0031】

第一工程の後、洗浄操作を適時行う。この操作ではニッケルとマンガンの炭酸塩と共沈母液を濾過・洗浄により分離する。洗浄の操作法は特に限定されず、回分式、連続式いずれの方法でも良く、ベルトフィルターによる濾過・洗浄の連続操作、フィルタープレス濾過・リパルプ洗浄といった回分操作等が例示できる。第二工程ではニッケルとマンガンの炭酸塩とリチウム化合物を水中に分散してスラリーとし湿式で粉碎混合する。リチウム化合物としては、水溶性の水酸化リチウム、或いは硝酸リチウム等と、水に不溶性の炭酸リチウムが挙げられる。好適には炭酸リチウムが弱アルカリ性であり、ニッケルとマンガンの炭酸塩を酸化せず好適に用いることができる。リチウム化合物とニッケルとマンガンの炭酸塩の粉碎後の平均粒子径として $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3\sim0.7\ \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。粉碎混合装置としては、ボールミル、振動ミル、湿式媒体攪拌式ミル等が使用できる。

【0032】

第二工程後、噴霧乾燥により湿式粉碎混合されたスラリーは顆粒化する。この操作によりニッケルとマンガンの炭酸塩とリチウム化合物とが均一に分散した顆粒を得ることができる。噴霧乾燥はスラリーを回転ディスク、或いは流体ノズルで噴霧し、液滴を熱風で乾燥する通常のスプレードライヤーで行うことができる。顆粒化の方法として、噴霧乾燥以外の方法例えば液中造粒法、転動造粒法等が適用できるが、噴霧乾燥が最も工業的に有利である。

【0033】

噴霧乾燥において顆粒化物の平均径が $5\sim30\ \mu\text{m}$ となるように顆粒化することが好ましく、 $10\sim20\ \mu\text{m}$ が更に好ましい。この操作により二次粒子の形状

が球状となり、製品の高い充填密度を得ることができる。

【0034】

最後の第四工程で顆粒化物を有酸素雰囲気下にて700℃以上の温度で焼成することにより、本発明のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を得る。700℃未満では、反応が完結せず容量低下、レート特性および、サイクル特性の低下を招く。好ましい焼成範囲は750℃以上1000℃以下であり、さらに好ましくは850℃以上950℃以下である。

【0035】

この焼成により空間群が単斜晶系のC12/m1 (No. 12) であるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物が製造される。

【0036】

焼成雰囲気は酸素雰囲気が不可欠である。窒素やアルゴンなどの無酸素雰囲気では焼成すると還元が生じ目的生成物は得られない。ここで酸素雰囲気とは空気より酸素分圧の高い雰囲気を示す。

【0037】

焼成後に水洗により微量の不純物を除去することが好ましい、これにより吸湿性の塩を除去することにより、サイクル特性が向上する。

【0038】

本発明のリチウムマンガン複合酸化物粉末はリチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

【0039】

製造したリチウムマンガン複合酸化物は適時、解砕、分級を行うことが好ましい。

【0040】

【実施例】

実施例 1

硫酸マンガン0.5mol/L、硫酸ニッケル0.5mol/Lの水溶液2500gを50℃に保ちつつ、1mol/Lの重曹5600gを60g/分の速度で攪拌混合しながら供給した。供給後、スラリーを攪拌しながら50℃に保ち2

0 h r 熟成操作を行った。熟成後の pH は 9.8 であった。このスラリーを濾過・洗浄し、ニッケルとマンガンの炭酸塩 600 g を得た。このニッケルとマンガンの炭酸塩に炭酸リチウム (99.5 wt %) 100 g と純水を適量加えて固形分濃度が 20 wt % のスラリーとなるように調整し、湿式媒体攪拌式ミルにより、平均粒径 0.9 μ m となるまで粉碎した。この粉碎・混合スラリーから噴霧乾燥装置により水を蒸発させ、球状の顆粒乾燥粒子を得た。噴霧乾燥は熱風入口温度 250 $^{\circ}$ C で行った。この乾燥粉末を酸素含有雰囲気中において 950 $^{\circ}$ C で 12 時間焼成してリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物とした。さらに 95 $^{\circ}$ C 温水浴中で 1 時間洗浄し、濾過後乾燥して試料を得た。試料は平均粒径 12 μ m の球状粒子であった。

【0041】

組成分析の結果 $\text{Li}_{1+1/9}\text{Ni}_{4/9}\text{Mn}_{4/9}\text{O}_2$ の組成であった。

【0042】

生成物の X 線回折パターンに単斜晶系の $C12/m1$ (No. 12) に特徴的なミラー指数 hkl における (200) 面、(111) 面、(310) 面の反射が観察された。

【0043】

格子定数の測定値は $a = 14.998$ オングストローム, $b = 8.669$ オングストローム, $c = 5.049$ オングストローム, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta = 109.411^{\circ}$ であった。

【0044】

リートベルト解析の結果、原子分率座標が表 3 であった。

【0045】

【表 3】

表3. 原子分率座標

原子	wyck	x	y	z
O	4i	0.2603	0.0000	0.7727
O	4i	0.5937	0.0000	0.7727
O	4i	0.9270	0.0000	0.7727
O	8i	0.0847	0.3212	0.2233
O	8i	0.4180	0.3212	0.2233
O	8i	0.7514	0.3212	0.2233
Li	2b	0.0000	0.5000	0.0000
Li	2c	0.0000	0.0000	0.5000
Li	4i	0.3333	0.0000	0.5000
Li	4h	0.0000	0.3377	0.5000
Li	8i	0.3333	0.3377	0.5000
Mn	4i	0.1666	0.0000	1.0000
Mn	4g	0.0000	0.8326	0.0000
Ni	8i	0.3333	0.8330	0.0000

さらにこれを電池の正極材量として導電剤／結着剤（アセチレンブラック／テフロン（登録商標）系樹脂）を混合して正極活物質とし、負極活物質として金属リチウムを、電解液として LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート溶液を用いコインセル型電池を作成した。この電池を用いて定電流で電池電圧が 4.3 V から 2.5 V の間 23℃ で充放電させた。充電は $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で行い、放電は $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の定電流で 2 通り行った。ハイレート放電率比を放電容量比 ($2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} / 0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) で表わした。その結果、初期放電容量 ($0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 147 mAh/g、ハイレート放電率比 96.9% であった。

【0046】

また上記方法で作成した電池を用いて、 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の一定電流で、電池電圧が 4.2 V から 2.0 V の間で充放電を繰り返した。10 サイクル目の放電容量に対する 50 サイクル目の放電容量のサイクル維持率は 99.97% であった。

【0047】

比較例 1

共沈剤に NaOH を用い、最終製品の組成が $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。

【0048】

組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の組成であった。

【0049】

生成物のX線回折パターンは、結晶系が $R\bar{3}m$ のものであった。

【0050】

初期放電容量 150mAh/g 、ハイレート放電率比 84.7% 、サイクル維持率は 99.89% であった。

【0051】

実施例 2

最終製品の組成が $\text{Li}_{1+1/9+(1+1/9)/20}\text{Ni}_{4/9-(4/9)/20}\text{Mn}_{4/9-(4/9)/20}\text{O}_2$ となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。生成物のX線回折パターンは、結晶系が $C12/m1$ のものであった。

【0052】

初期放電容量 145mAh/g 、ハイレート放電率比 90.7% 、サイクル維持率は 99.95% であった。

【0053】

実施例 3

最終製品の組成が $\text{Li}_{1+1/9+(1+1/9)/10}\text{Ni}_{4/9-(4/9)/10}\text{Mn}_{4/9-(4/9)/10}\text{O}_2$ となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。生成物のX線回折パターンは、結晶系が $C12/m1$ のものであった。

【0054】

初期放電容量 144mAh/g 、ハイレート放電率比 93.5% 、サイクル維持率は 99.93% であった。

【0055】

実施例 4

最終製品の組成が $\text{Li}_{1+1/9-(1+1/9)/20}\text{Ni}_{4/9+(4/9)/20}\text{Mn}_{4/9+(4/9)/20}\text{O}_2$ となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。生成物のX線回折パターンは、結晶系が $C12/m1$ のものであった。

【0056】

初期放電容量 148 mA h/g 、ハイレート放電率比 89.2%、サイクル維持率は 99.92% であった。

【0057】

実施例 5

最終製品の組成が $\text{Li}_{1+1/9-(1+1/9)/10}\text{Ni}_{4/9+(4/9)/10}\text{Mn}_{4/9+(4/9)/10}\text{O}_2$ となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。生成物の X 線回折パターンは、結晶系が $\text{C}12/m1$ のものであった。

【0058】

初期放電容量 149 mA h/g 、ハイレート放電率比 89.5%、サイクル維持率は 99.95% であった。

【0059】

比較例 2

共沈剤に NaOH を用い、最終製品の組成が $\text{Li}_{1+1/9+(1+1/9)/8}\text{Ni}_{4/9+(4/9)/8}\text{Mn}_{4/9+(4/9)/8}\text{O}_2$ となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。

【0060】

生成物の X 線回折パターンは、結晶系が $\text{R}-3m$ のものであった。

【0061】

初期放電容量 139 mA h/g 、ハイレート放電率比 83.5%、サイクル維持率は 99.85% であった。

【0062】

比較例 3

共沈剤に NaOH を用い、最終製品の組成が $\text{Li}_{1+1/9+(1+1/9)/5}\text{Ni}_{4/9+(4/9)/5}\text{Mn}_{4/9+(4/9)/5}\text{O}_2$ となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。

【0063】

生成物の X 線回折パターンは、結晶系が $\text{R}-3m$ のものであった。

【0064】

初期放電容量 138 mA h/g 、ハイレート放電率比 85.5%、サイクル維持率は 99.85% であった。

持率は 99.88%であった。

【0065】

【発明の効果】

本発明のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物とその製造方法を用いることにより、高容量でレート特性およびサイクル特性に優れた正極活物質およびこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い放電容量とレート特性およびサイクル特性に優れた、十分な結晶性を有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質、その製造方法及びその正極活物質を使用したリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 Li , Ni および Mn からなる複合酸化物で、その組成が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ で表される時、 x が $1 + 1/9 \pm (1 + 1/9)/10$, y が $4/9 \pm (4/9)/10$, z が $4/9 \pm (4/9)/10$ で、結晶構造が単斜晶系に属し、空間群が $\text{C}12/m1$ ($\text{No. } 12$) であるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を、ニッケル塩とマンガン塩を含んだ水溶液に炭酸塩を加えニッケルとマンガンの炭酸塩を沈殿させる第一工程、前記ニッケルとマンガンの炭酸塩にリチウム化合物を加え混合する第二工程、該混合物を噴霧乾燥し顆粒化する第三工程、及び、該顆粒化物を酸素雰囲気下で 700°C 以上の温度で焼成する第四工程で製造する。

職権訂正履歴 (職権訂正)

特許出願の番号	特願 2003-208657
受付番号	50301398221
書類名	特許願
担当官	植田 晴穂 6992
作成日	平成 15 年 8 月 28 日

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【発明の詳細な説明】の行に続いて記載された、段落番号「【0001】」を改行しました。

訂正前内容

【発明の詳細な説明】 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池正極材等を使用されるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物とその製造方法およびそれを用いるリチウムイオン二次電池に関するものである。

訂正後内容

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池正極材等を使用されるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物とその製造方法およびそれを用いるリチウムイオン二次電池に関するものである。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-208657
受付番号	50301398221
書類名	特許願
担当官	植田 晴穂 6992
作成日	平成15年 9月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月25日

特願 2003-208657

出願人履歴情報

識別番号

[000003300]

1. 変更年月日

2003年 4月21日

[変更理由]

住所変更

住所

山口県周南市開成町4560番地

氏名

東ソー株式会社